

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 751 763**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 09236**

⑤1 Int Cl⁶ : G 02 C 7/10, G 02 B 1/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.07.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.01.98 Bulletin 98/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CORNING INCORPORATED — US.

⑦2 Inventeur(s) : HENRY DAVID.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET DE BOISSE.

⑤4 ARTICLE PHOTOCHROMIQUE, SA FABRICATION ET COMPOSITION POUR SA FABRICATION.

⑤7 L'invention concerne notamment un article photochromique caractérisé en ce qu'il comprend un substrat transparent portant au moins un revêtement de matrice polymère incluant un colorant photochromique et, à titre d'agent stabilisant ledit colorant vis-à-vis de la lumière, une amine encombrée chimiquement liée aux macromolécules de la matrice polymère.

Des articles particuliers préférés sont des lentilles organiques photochromiques.

FR 2 751 763 - A1



OBJET DE L'INVENTION

L'invention concerne un article photochromique comprenant un substrat transparent portant un revêtement de matrice polymère incluant un colorant photochromique et un agent stabilisant ledit colorant vis-à-vis de la lumière, greffé sur la matrice.

ART ANTERIEUR

Les matériaux photochromiques organiques sont bien connus. Ils comprennent une matrice polymère incluant un colorant photochromique. Un inconvénient de la plupart de ces matériaux est que leurs propriétés photochromiques se dégradent trop rapidement de sorte qu'il n'est pas possible de fabriquer des articles commercialement valables à partir d'eux, leur durée de vie étant insuffisante. Cette dégradation des propriétés photochromiques est due à une "fatigue" du colorant photochromique provoquée par la lumière. EP-A-0 195 898 et son équivalent US-A-4 720 356 décrivent l'incorporation dans la composition de la matrice polymérisable d'une amine encombrée, c'est-à-dire à empêchement stérique, comme stabilisant à lumière, couramment appelée HALS.

Bien que l'ajout d'une HALS à la composition de matrice polymérisable améliore sensiblement la résistance à la fatigue du colorant photochromique, on a toujours besoin de matériaux photochromiques plus durables.

L'invention a pour objet de satisfaire ce besoin.

L'invention est basée sur l'idée de lier chimiquement une amine encombrée stabilisante aux macromolécules de la matrice polymère, plutôt que de simplement l'incorporer à cette matrice comme dans les brevets précités.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne un article photochromique caractérisé en ce qu'il comprend un substrat transparent portant au moins un revêtement de matrice polymère incluant un colorant photochromique et, à titre d'agent stabilisant ledit colorant vis-à-vis de la lumière, une amine encombrée chimiquement liée aux macromolécules de la matrice polymère.

Selon un mode de réalisation préféré, la matrice polymère est un polyuréthane.

L'invention concerne aussi une composition de revêtement polymérisable formatrice de polyuréthane photochromique stabilisé, utile pour la production de l'article photochromique de l'invention, comprenant au moins un polyisocyanate, au moins un polyol, le couple polyisocyanate-polyol étant choisi de façon que l'un d'entre eux présente un groupe fonctionnel de plus que l'autre, un colorant photochromique de la classe des spiroxazines, un stabilisant à la lumière du type amine encombrée, ladite amine comportant une fonction réactive avec un groupe isocyanate, et facultativement un catalyseur.

Par "polyisocyanate", on entend un composé comportant deux groupes isocyanates ou davantage. De même par "polyol", on entend un composé comportant deux groupes hydroxyle ou davantage, avec la condition que le polyisocyanate et le polyol utilisés comportent au total au moins cinq groupes isocyanate et hydroxyle. C'est-à-dire que le polyisocyanate doit comporter au moins trois groupes isocyanate lorsque le polyol est un diol, et que le polyol doit comporter au moins trois groupes hydroxyle lorsque le polyisocyanate est un diisocyanate.

Aux fins de l'invention, le terme "polyol" inclut les polythiols.

De préférence, l'amine encombrée comporte un groupe hydroxyle réactif, le polyisocyanate comporte trois groupes isocyanate et le polyol est un diol.

L'invention concerne, enfin, un procédé de production d'un article photochromique conforme à l'invention, comprenant les étapes consistant à :

- a) choisir un substrat en matériau polymère transparent,
- b) appliquer une couche d'une composition polymérisable de matrice polyuréthane conforme à l'invention sur au moins une des faces du substrat, et
- c) polymériser ladite couche en un revêtement de

polyuréthane photochromique.

L'épaisseur du revêtement est comprise entre 5 et 150 μm de préférence 10-100 μm .

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

5 Les matériaux photochromiques, en particulier les matériaux photochromiques pour des articles ophtalmiques comme les lentilles, doivent présenter une bonne résistance à la photodégradation. Ainsi de tels matériaux doivent
10 présenter une résistance élevée à la fatigue, allant au-delà de la durée d'utilisation de la lentille. Une catégorie de colorants photochromiques connus comme étant particulièrement utiles pour ce type d'application est celle des spiroxazines. La difficulté est de réaliser des matériaux photochromiques qui aient peu tendance à perdre
15 leur propriétés dans une matrice polymère au cours de leur vieillissement. Parmi les stabilisants proposés pour une telle application on trouve les amines encombrées à effet stabilisant vis-à-vis de la lumière ou HALS. Dans le cas d'applications ophtalmiques, il est souhaitable, par
20 ailleurs, d'avoir des lentilles dont la couche photochromique soit relativement peu épaisse.

Il est bien connu que l'obtention d'une couche photochromique mince ayant un obscurcissement satisfaisant nécessite au moins environ 0,35 mg/cm² de spiroxazine (J.C.
25 Crano et all. Applied Photochromic Polymer Systems, édité by C.B. Mc Ardle. Chapman and Hall, NY : 1992 p. 68). De la même façon, il est également bien connu que pour être efficace, une HALS, de façon à avoir un bon effet stabilisant doit être utilisée en une quantité environ
30 double de celle du spiroxazine (N.Y. Chu - Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VII, SPIE - Vol. 1016 (1988) p. 152).

En conséquence, dans le cas de revêtement photochromique de faible épaisseur, les concentrations en
35 spiroxazine et en HALS pour avoir un matériau photochromique présentant un bon obscurcissement par exemple à la lumière deviennent trop élevées pour qu'on puisse obtenir un tel

revêtement, en pratique. En effet, leurs solubilités respectives dans la matrice peuvent s'avérer trop basses. D'autre part, les propriétés physico-chimiques de la matrice se trouvent altérées par de telles concentrations d'additifs.

La demanderesse a trouvé une classe de HALS qui permet de surmonter le problème ci-dessus. En particulier, il a été trouvé que des HALS présentant une fonction réactive avec un groupe isocyanate étaient utiles dans la mise en oeuvre de la présente invention. Un exemple particulièrement préféré de telles HALS fonctionnalisées est le tétraméthylpipéridinol qui contient un groupe OH pouvant réagir avec un groupe isocyanate pour donner une fonction uréthane (produit disponible chez ALDRICH). Plus particulièrement, la HALS à fonction -OH est introduite dans une formulation polyuréthane constituée d'un mélange de polyisocyanate et de polyol. La HALS réagit avec des groupes isocyanates et se trouve de fait attachée au polymère par une liaison covalente pour donner lieu à une structure greffée.

La matrice résultante contenant la structure greffée est très stable est la HALS fait partie intégrante de la matrice. Le greffage empêche toute migration, aggrégation ou cristallisation de la HALS. Pour les mêmes raisons, la concentration de HALS greffée peut être plus élevée que dans le cas d'une molécule de HALS libre telle que, par exemple, le TINUVIN 770 (disponible chez CIBA-GEIGY).

La composition de la formulation appliquée est, en % en poids : 30-55% de polyisocyanate, 20-35% de polyol, 2-10% de stabilisant fonctionnalisé réactif, 0,1-2% de colorant photochromique, 0-2% de catalyseur et 5-30% de solvant. Une proportion de 0,1-1% de colorant photochromique est préférée.

Comme exemples non limitatifs de polyisocyanates utiles dans l'invention, on peut citer les suivants : diisocyanate de méta- et para-xylylène, diisocyanate d'hexaméthylène, diisocyanate d'isophorone, 4,4'-diphényldiisocyanate, 4,4'-

diphényl-méthane diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate, et triméthyl-1,6-diisocyanate hexane.

Comme exemples non limitatifs de diols ou polyols, on peut citer les suivants : éthylène-glycol, propylène-glycol, 5 1,4-berbanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol et similaires, cyclohexane diméthanol, polyalcoyléthers de glycol de masse moléculaire inférieure à 10000 (par exemple polyéthylène glycol, polypropylèneglycol etc.), polyesterdiols (par exemple polycaprolactone-diol), diols 10 aromatiques, polycarbonates-diols, glycérol, triméthylolpropane, hexanetriol, pentaéarithrytol, polythiols, etc...

Tous les colorants photochromiques du type des spiroxazines peuvent convenir. La littérature publiée est 15 très abondante à ce sujet. Voir par exemple, U.S.-A-3,562,172, 4,634,767, 4,637,698, 4,720,547, 4,756,973, 4,785,097, 4,792,224, 4,816,584, 4,831,142, 4,909,963, 4,931,219, 4,936,995, 4,986,934, 5,114,621, 5,139,707, 5,233,038, 4,215,010, 4,342,668, 4,699,473, 4,851,530, 20 4,913,544, 5,171,636, 5,180,524, 5,166,345 et EP-A-0,508,219, 0,232,295 et 0,171,909, entre autres, ainsi que les ouvrages :

- Photochromism, G.Brown, Editor - Techniques of Chemistry - Wiley Interscience - Vol.III - 1971 - Chapter 25 III - Pages 45-294 - R.C. Bertelson.

- Photochromism - Molecules & Systems - Edited by H. Dürr - H. Bouas-Laurent - Elsevier 1990 - Chapter 8 : Spiropyrans - Pages 314-455 - R.Guglielmetti.

Comme catalyseur optionnel, on peut citer tous les 30 catalyseurs classiquement utilisés dans les formulations de polyuréthane. Le dilaurate de dibutyl-étain et l'octoate stanneux sont les plus courants.

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

35 EXEMPLES

1. Compositions de revêtement

L'exemple 1 illustre l'invention, alors que les exemples 2 et 3 sont des exemples comparatifs correspondant, respectivement, à une HALS non greffée, et à une formule non stabilisée.

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3
	(poids en grammes)		
5	Polyisocyanate ¹	9,42	9,42
	Polyol ²	5,30	5,30
	Stabilisant ³	-	-
	Stabilisant réactif ⁴	1,15	-
10	Colorant photochromique ⁵	0,15	0,15
	Catalyseur ⁶	0,02	0,02
	Solvant ⁷	4,00	4,00

- ¹ CYTHANE 3160 (tri-isocyanate aliphatique de AMERICAN
15 CYANAMID)
- ² POLYCAPROLACTONE-DIOL, masse moléculaire = 530 de
ALDRICH
- ³ TINUVIN 770 DF (HALS) de CIBA-GEIGY
- ⁴ TETRAMETHYL PIPERIDINOL de ALDRICH
- 20 ⁵ VARICROL BLUE D (spiroxazine photochromique de ENICHEM)
- ⁶ DILAURATE DE DIBUTYLETAIN de ALDRICH
- ⁷ TETRAHYDROFURANNE de ALDRICH

2. Une couche d'environ 100 μ m d'épaisseur de chacune
des 3 formulations ci-dessus est appliquée à la surface
25 d'une lentille "plano" en poly(bis(allyl carbonate) de
diéthylène glycol) (produit vendu sous la désignation CR39®
par la Société PPG Industries) et polymérisée à 50°C pendant
1 heure puis recuite 1 heure à 130°C.

3. Dans l'essai suivant, chaque échantillon est exposé
30 pendant 240 heures à la lumière d'une lampe au xénon (E=
150.000 lux/I = 850 W/m²) à une température d'environ 40°C.
La transmission des échantillons est mesurée après 72, 120
et 240 heures d'exposition. Les résultats obtenus sont

résumés ci-dessous :

5	Temps	Echantillon 1		Echantillon 2		Echantillon 3	
	(en heures)	(transmission en %)					
		To	Tx	To	Tx	To	Tx
	0	90	2,5	90	2,5	90	2,5
	72	90	2,5	90	10	10	-
	120	90	10	90	30	10	-
	240	90	50	90	90	10	-

To : % de transmission initiale avant exposition

- 10 Tx : % de transmission après exposition aux UV (transmission correspondant à l'assombrissement maximal obtenu par exposition à une lampe à vapeur de mercure).

Comme on peut le voir dans le tableau ci-dessus, après 72 heures d'exposition, tout effet photochromique a disparu pour l'échantillon 3, utilisant la composition de l'exemple 3. L'exemple 2, utilisant la composition de l'exemple 2 (incluant du TINUVIN 770) présente une migration progressive en surface du TINUVIN 770 qui cristallise, n'assurant plus l'effet stabilisant. La température de fusion des cristallites observées en surface, mesurée par analyse thermique différentielle est de 85°C et est caractéristique de ce stabilisant.

Comme le montre les résultats ci-dessus, l'utilisation du stabilisant greffé de l'invention conduit à une amélioration de la longévité des performances photochromiques (résistance à la fatigue) après exposition à la lumière. On peut, en outre, incorporer de plus grandes quantités de stabilisant dans la matrice sans effet nocif sur les propriétés photochromiques du fait que le stabilisant greffé ne peut pas migrer.

REVENDICATIONS

1. Article photochromique caractérisé en ce qu'il comprend un substrat transparent portant au moins un revêtement de matrice polymère incluant un colorant photochromique et, à titre d'agent stabilisant ledit colorant vis-à-vis de la lumière, une amine encombrée chimiquement liée aux macromolécules de la matrice polymère.
2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice polymère est un polyuréthane.
3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est de 5 à 150 μm .
4. Article selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'épaisseur du revêtement est de 10 à 100 μm .
5. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat est une lentille en poly(bis(allyl carbonate) de diéthylène-glycol).
6. Composition de revêtement polymérisable formatrice de polyuréthane photochromique stabilisé, utile pour la production de l'article photochromique de l'invention, comprenant au moins un polyisocyanate, au moins un polyol, le couple polyisocyanate-polyol étant choisi de façon que l'un d'entre eux présente un groupe fonctionnel de plus que l'autre, un colorant photochromique de la classe des spiroxazines, un stabilisant à la lumière du type amine encombrée, ladite amine comportant une fonction réactive avec un groupe isocyanate, et facultativement un catalyseur.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'amine encombrée comporte un groupe hydroxyle réactif.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'amine encombrée est le tétraméthylpipéridinol.
9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le polyisocyanate comporte trois groupes isocyanate, et le polyol est un diol.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que la composition comprend, en poids : 30-55% de polyisocyanate, 20-35% de

polyol, 2-10% de stabilisant fonctionnalisé réactif, 0,1-2% de colorant photochromique, 0-2% de catalyseur et 5-30% de solvant.

5 11. Procédé de production d'un article photochromique tel que défini à la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

a) choisir un substrat en matériau polymère transparent,

10 b) appliquer une couche d'une composition polymérisable de matrice polyuréthane telle que définie à l'une quelconque des revendications 6 à 10 sur au moins une des faces du substrat, et

c) polymériser ladite couche en un revêtement de polyuréthane photochromique.

INSTITUT NATIONAL

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREde la
PROPRIETE INDUSTRIELLEétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 530492
FR 9609236

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO 94 08260 A (PPG INDUSTRIES) * le document en entier * ---	1,2,5-8
A	US 5 208 132 A (M.KAMADA & AL) * le document en entier * ---	1,2,6-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-252943 XP002027908 & JP 06 184 355 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) , 5 Juillet 1994 * abrégé * ---	1,6-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9140 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 91-290915 XP002027909 & JP 03 192 249 A (TORAY IND INC) , 22 Août 1991 * abrégé * -----	1,5,6,11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09K G03C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27 Mars 1997		Drouot, M-C
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 150 (3.82 (P4/C1))